



TITLE:

# 固体NMRを用いたシステイン保護 CdSeマジックサイズクラスターの 構造研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

栗原, 拓也

---

CITATION:

栗原, 拓也. 固体NMRを用いたシステイン保護CdSeマジックサイズクラスターの構造研究. 京都大学, 2019, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2019-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21952>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士（理 学）	氏名	栗原 拓也
論文題目	固体 NMR を用いたシステイン保護 CdSe マジックサイズクラスターの構造研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文で申請者は、チオール基、アミノ基、カルボキシル基の3つの官能基を持つシステインを保護基として用いて合成した(CdSe)<sub>34</sub>（以下、CdSe-Cys）に対し、システインの構造や官能基とCdSe表面との相互作用の解析を行った。クラスターにおける保護基-表面間の化学結合はクラスターの構造や物性に大きく影響することが知られているが、単結晶試料を得ることが難しいなど、その構造解析はあまり進んでいない。申請者は、解析手法として局所構造の解析を得意とする固体NMRを主に用い、得られた構造情報から、(CdSe)<sub>34</sub>の構造や安定性、物性に関する知見を得ることを目指した。</p> <p>本論文序論においてCdSe-Cysクラスターに関連したこれまでの研究と申請者が主に用いた固体NMR法の適用について論じ、第二章では、申請者が改良したCdSe-Cysの固体NMR試料の作成法について記述している。固体NMRによる構造解析を行うにあたり、溶液中で合成したCdSe-Cysを非破壊的に固体化する必要がある。また、核スピン間の距離や結合の情報を得る相関NMRを行うためには、測定対象となる核種が同位体濃縮されていることが望ましい。そこで、申請者は同位体試薬として入手可能な金属<sup>113</sup>Cdを原料とする合成法、およびアセトンを貧溶媒として用いる固体化法を確立した。第三章では、NMRの異種核間相関手法を用いた保護基のシステインとCdSe表面の結合の定量的な解析法が論じられている。表面の結合状態を分光法により直接的かつ定量的に解析することは容易ではなかったが、申請者は、システインの<sup>15</sup>NとCdSeの<sup>113</sup>Cdの間の双極子相互作用を基にした距離相関実験とスピンスピン結合（J結合）を基にした結合相関実験を組み合わせ、N-Cdの共有結合の定量を定量的解析法を提案し、実際にCdSe-Cysにおけるアミノ基と表面CdのN-Cd結合に対して適用し解析を行った。<sup>15</sup>N-<sup>113</sup>Cd J相関測定からは全体のうちおよそ43%のシステインのアミノ基がN-Cd結合を形成していることを示した。また、<sup>15</sup>N-<sup>113</sup>Cd双極子相関NMRからは、そのN-Cd結合長はおよそ2.4 Åであることを明らかにした。さらに、申請者は続いて、チオール基SH、アミノ基NH<sub>2</sub>、カルボキシル基COO<sup>-</sup>の3種の官能基を持つシステインが(CdSe)<sub>34</sub>に対してどのように結合しているかについて、多核種固体NMR、IRおよびXPS測定による解析を行い、システインの保護構造について詳細な情報を示した（第四章）。N-Se結合は形成されないこと、カルボキシル基は表面結合に関与しないことなどの重要な知見を示した。第五章では、システインの運動性から表面構造の議論を試みている。重水素置換CH<sub>2</sub>を持つシステインを保護器として持つ試料を合成し、<sup>2</sup>H-NMR線形で運動性の検討を行った。その結果として、システインのCH<sub>2</sub>基は複数の分子内回転運動を受けて室温で10<sup>4</sup> Hz程度の擬等方回転運動をしていることを明らかにした。その活性化エネルギーは19 kJ/molと小さく、(CdSe)<sub>34</sub>の表面はシステインが容易に運動できるような構造であることを示唆することが出来た。最後に、ダイナミクスも含めた表面構造とCdSe-Cysの光物性の関係について考察している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

数～数百の原子から成る物質はクラスターと呼ばれ、バルクとは異なる構造・電子状態を持つことが知られ、機能性材料への応用が活発に研究されている。化合物半導体であるCdSeは、 $(\text{CdSe})_{13}$ や $(\text{CdSe})_{34}$ といった特定の組成において高い安定性を持ち、マジックサイズクラスターとして興味を持たれている。その中で $(\text{CdSe})_{34}$ の発光機能が注目されている。クラスターはサイズが小さいため、表面サイトに位置する原子の割合が大きいため、その光物性には、粒子の形・大きさに加えて、表面構造や表面原子と保護基との相互作用が大きく影響する。また、本来は熱力学的に不安定であるクラスターを安定化しているという観点からも、保護基と表面原子との相互作用は非常に重要なものである。しかしながら、 $(\text{CdSe})_{34}$ は単結晶が作製されておらず、そのため保護基まで含めたその構造はいまだ明らかにされていない。申請者は粉末でも局所構造解析が可能な固体NMRの適用を考え、NMR測定に必要な同位体濃縮した粉末試料の作成法を確立し、NMR以外にも、XPSやFT-IRなどの分光法を用いて、総合的な評価を試みた。NMRの適用においては、その元素認識性の高さを生かし、 $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ の測定を行い、様々な知見を得ている。特に、二次元NMR法を用いた距離・結合相関測定を行い、 $(\text{CdSe})_{34}$ マジックサイズクラスターと保護基であるシステインのクラスター表面における化学結合様式を解明したことは注目に値する。 $J$ 相互作用を用いた結合相関実験をクラスター表面研究に適用したことは、申請者独自のアイデアであり、距離相関実験においても従来法をクラスターに用いるために、申請者独自の拡張がなされている。結果として、 $(\text{CdSe})_{34}$ を保護するシステインにはS-CdおよびN-Cd結合を持つ二座配位のものと、S-Cd結合のみを持つ一座配位のものが、およそ43:57の割合で存在することを特定した。申請者が、このように実材料において距離・結合相関の二つを併用することの意義を示したことは、今後のクラスター表面構造研究に必須の強力な手法を提供したと考える。また、ナノ粒子やクラスターにおいては、表面界面の静的構造に加え、動的な構造も物性や機能に影響を与えることが知られており、一部のクラスターでは保護基の運動が発光効率を大きく左右することが報告されている。本研究では、 $\text{CH}_2$ 部位を重水素化したシステインを用いて温度可変固体 $^2\text{H}$ -NMR法を行うことで、システインの運動の自由度が高いことを示し、発光との関連を論じている。

以上、本研究では、クラスターの保護基-表面結合の解析に有効な固体相関NMRによる定量的解析法を開発し、CdSe-Cysにおけるアミノ基-表面Cd間の結合様式をS-CdおよびN-Cd結合を持つ二座配位のものと、S-Cd結合のみを持つ一座配位のものが、およそ43:57の割合で存在することを特定した。また、システインが分子内回転運動を行っていることを、 $^2\text{H}$ -NMR測定により示し、 $(\text{CdSe})_{34}$ の構造や、その安定化の機構に関する知見を得た。

本論文で示された高度な固体NMR法は、今後もクラスター表面構造研究にとどまらず様々な固体材料研究への広い応用が期待される方法であり、また、その基礎になった発想は独創的なものであると認められる。研究の内容は学位論文として十分なものであり、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものとして認める。また、平成31年3月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。